

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/060983 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08K 3/00
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00484
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Januar 2002 (18.01.2002)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 101 02 429.0 19. Januar 2001 (19.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Lud-
wigshafen, 67056 (DE).

- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DANIEL, Thomas
[DE/DE]; Joseph-Hayden-Strasse 7, 67165 Waldsee (DE).
RIEDEL, Ulrich [DE/DE]; Steinlickerstrasse 6, 60386
Frankfurt (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE];
Deutelsbacher Strasse 2, 63637 Jossgrund (DE).
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES,
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/060983 A2

(54) Title: WATER-ABSORBING AGENT, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE UTILIZATION THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDES MITTEL, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VER-
WENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a water-absorbing agent containing particles of a water-absorbing polymer whose surface is
associated with a water-insoluble metal phosphate. The agent has an improved characteristics profile with higher absorption capacity,
improved liquid transport performance and faster swelling speed.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein wasserabsorbierendes Mittel, das Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymeris-
ats, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist, enthält. Das Mittel weist ein verbessertes Ei-
genschaftsprofil mit hoher Absorptionskapazität, verbesserter Flüssigkeitstransportleistung sowie schneller Anquellgeschwindigkeit
auf.

Wasserabsorbierendes Mittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes Mittel, das Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats umfasst, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des wasserabsorbierenden Mittels zur Absorption von Körperflüssigkeiten, zur Herstellung von Hygieneartikeln und zur Bodenverbesserung.

Wasserabsorbierende Polymerisate, die auch als Hydrogel-bildende Polymerisate oder Superabsorber (Superabsorbing Polymers, im Folgenden als SAP abgekürzt) bezeichnet werden, sind bekannt. Hierbei handelt es sich um Netzwerke flexibler hydrophiler Polymerisate, die sowohl ionischer als auch nichtionischer Natur sein können. Diese sind in der Lage, wässrige Flüssigkeiten unter Bildung eines Hydrogels zu absorbieren und damit zu binden. Einen umfassenden Überblick über SAP, ihre Anwendung und ihre Herstellung gibt F.L. Buchholz und A.T. Graham (Herausgeber) in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Wiley-VCH, New York, 1998.

SAP finden insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Damenbinden und dergleichen Verwendung zur Absorption von Körperflüssigkeiten. Problematisch ist hierbei vielfach, dass der Superabsorber an der Eintrittsstelle der Flüssigkeit stark quillt und eine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeitsmengen bildet. Hierdurch wird eine Weiterleitung und Verteilung der Flüssigkeit im Absorptionskern verhindert. Diese Eigenart des Superabsorbers wird auch als "Gelblocking-Effekt" bezeichnet. Nachfolgende Flüssigkeitsmengen werden dann nicht mehr vom Absorptionskern aufgenommen, und es kommt zur unkontrollierten Verteilung der Flüssigkeit auf der Windeloberfläche und im Extremfall zum Austritt der Flüssigkeit.

Die DE-A-3 523 617, US-A-4,734,478 und US-4,286,082 beschreiben wasserabsorbierende Harze, die Siliciumdioxid beigemengt enthalten. Das zugesetzte Siliciumdioxid soll die Verbackungsneigung des Harzes herabsetzen. In der WO 87/00848 ist die Mitverwendung kolloidaler Trägermaterialien, wie kolloidale Kieselsäure, zur Erhöhung der Gelstärke beschrieben.

Die WO 95/11932 offenbart die Zugabe feinteiliger Kieselsäure zur Oberflächenachternetzterlösung. Die EP-386 897 offenbart die Verwendung polyvalenter Metallionen als Vernetzer. Die polyvalenten Metalle werden in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt.

- 5 Das Eigenschaftsprofil der beschriebenen wasserabsorbierenden Mittel ist jedoch nicht in allen Punkten zufriedenstellend.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, wasserabsorbierende Mittel bereitzustellen, die sich durch verbesserte

- 10 serte Anwendungseigenschaften, insbesondere durch hohe Absorptionskapazitäten unter Druck, verbesserte Flüssigkeitstransportleistung sowie schnellere Anquellgeschwindigkeit, auszeichnen.

- Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein wasserabsorbierendes Mittel gelöst, das Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats umfasst, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist.

- Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung des wasserabsorbierenden Mittels, wobei man

- a) ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat mit einem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat innig vermischt; oder
- 25 b) eine Aufschlammung eines feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphats auf ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat aufbringt; oder
- 30 c) eine Phosphationen enthaltende erste wässrige Lösung mit einer zweiten wässrigen Lösung in Gegenwart eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisats in Kontakt bringt, wobei die zweite Lösung ein wasserlösliches Salz eines ein wasserunlösliches Phosphat bildenden Metalls enthält.

- 35 Zweckmäßigerweise weist das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel im Allgemeinen eine Saline Flow Conductivity (SFC) von wenigstens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$, eine Absorption unter Druck (AUL) (0,7 psi) von wenigstens 20 g/g sowie eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von wenigstens 24 g/g auf.

- Der Begriff "assoziiert" ist im weitesten Sinn zu verstehen und soll jede Art der Wechselwirkung zwischen dem wasserunlöslichen Metallphosphat und der Oberfläche der Teilchen des Polymerisats umfassen. Man versteht hierunter, dass das wasserunlösliche Metallphosphat nahezu ausschließlich auf der Oberfläche der Teilchen des wasserabsorbierenden Polymerisats angeordnet ist und

3

nicht oder nur in unwesentlicher Menge im Volumen der Teilchen. In der Regel ist das wasserunlösliche Metallphosphat durch physikalische Wechselwirkung assoziiert, z. B. in Oberflächenunebenheiten oder oberflächennahe Hohlräume eingeschlossen.

5

Zu den geeigneten wasserunlöslichen Metallphosphaten zählen auch solche Phosphate, die im technischen Sinn als "Phosphate" angesehen werden können und z. B. als gemischte Phosphat-Oxide, Phosphat-Hydroxide, Phosphat-Silicate, Phosphat-Fluoride oder dergleichen aufgefasst werden können.

Bevorzugte wasserunlösliche Metallphosphate sind solche, die ein Phosphat der Formel $M_4P_2O_7$, M_2HPO_4 oder M_3PO_4 umfassen, worin M für ein Äquivalent eines unter Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, 15 Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemischen davon ausgewählten Metalls steht. M kann auch Alkalimetallphosphate umfassen, solange das gemischte Phosphat wasserunlöslich ist.

20 Bevorzugte Phosphate sind Calciumhydrogenphosphat, tertiäres Calciumphosphat, Apatit, Thomasmehl der Formel $Ca_5(PO_4)[SiO_4]$, Berlinit der Formel $AlPO_4$, Rhenaniaphosphat der Formel $3CaNaPO_4 \cdot Ca_2SiO_4$. Besonders bevorzugt sind tertiäres Calciumphosphat, Calciumhydrogenphosphat sowie Apatit. Unter dem Begriff Apatit versteht man 25 die Fluor-, Hydroxyl-, Chlor-, Carbonat- und Carbonat-Fluorapatite. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener wasserunlöslicher Metallphosphate eingesetzt werden.

Ist die Verwendung des wasserabsorbierenden Mittels in einem Hygieneartikel angestrebt, kommen insbesondere physiologisch unbedenkliche wasserunlösliche Metallphosphate und deren Gemische in Betracht, wie tertiäres Calciumphosphat, Hydroxylapatit oder Calciumhydrogenphosphat.

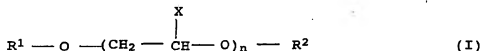
35 Üblicherweise beträgt der Anteil des wasserunlöslichen Metallphosphats etwa 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats.

40 Geeignete wasserabsorbierende Polymerisate sind insbesondere Polymerisate hydrophiler Monomere, Pfpf(co)polymere eines oder mehrerer hydrophiler Monomere auf einer geeigneten Pfpfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetzte Polyether oder in wässrigen 45 Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie Guarderivate, Alginate oder Carrageenane.

4

Geeignete Pffropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Hierzu zählen Stärken, d. h. native Stärken aus der Gruppe der Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sorghunstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke
 5 oder deren Mischungen, modifizierte Stärken, Stärkeabbauprodukte, z. B. oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Stärken, Dextrine, z. B. Röstextrine sowie niedere Oligo- und Polysaccharide, z. B. Cyclodextrine mit 4 bis 8 Ringgliedern. Als Oligo- und Polysaccharide kommen weiterhin Cellulose, Stärke- und Cellu-
 10 losederivate in Betracht. Ferner eignen sich Polyvinylalkohole, Polyamine, Polyamide, hydrophile Polyester oder Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxid und Polypropylenoxid. Geeignete Polyalkylenoxide weisen die allgemeine Formel I auf,

15



20

worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl;
 C_2 - C_6 -Alkenyl; Aryl, insbesondere Phenyl; oder
 25 (Meth)acryloyl stehen;

X für Wasserstoff oder Methyl und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 1000, insbesondere 10 bis
 30 400 steht.

Vorzugsweise verwendet man als wasserabsorbierende Polymerisate Polymere monoethylenisch ungesättigter Säuren. Diese liegen vorzugsweise zumindest teilweise in Form ihrer Salze, insbesondere
 35 der Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Ammoniumsalze vor. Derartige Polymerisate quellen beim Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten besonders gut zu Gelen auf.

Besonders bevorzugt sind vernetzte wasserabsorbierende Polymerisate monoethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25 bis 100 % als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

45

5

Derartige Polymere erhält man z. B. durch Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Säuren oder deren Salzen in Gegenwart von Vernetzern. Allerdings kann man auch ohne Vernetzer polymerisieren und nachträglich vernetzen.

5

Das wasserabsorbierende Polymerisat ist vorzugsweise aufgebaut aus

- 49,9 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines unter monoethylenisch ungesättigten Säuren und deren Salzen ausgewählten Monomers A,
- 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines von dem Monomeren A verschiedenen, nicht vernetzend wirkenden monoethylenisch ungesättigten Monomers B und
- 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 14 Gew.-% wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomers C.

- 20 Zu den Monomeren A zählen monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 25 vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, die auch in Form ihrer Salze oder Anhydride eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid,
- 25 Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Zu den Monomeren A zählen weiterhin die Halbesteuer von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. von Maleinsäure wie Maleinsäuremonomethylester. Zu den Monomeren A zählen auch mono-
- 30 ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure
- 35 und die Salze, insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren. Die Monomere A können als solche oder als Mischungen untereinander eingesetzt werden. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich sämtlich auf die Säureform.

40

- Bevorzugte Monomere A sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren. Bevorzugte Monomere A sind Acrylsäure und Mischungen der Acrylsäure mit anderen Monomeren A, z. B. Mischungen aus
- 45 Acrylsäure und Methacrylsäure, aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure. Beson-

ders bevorzugt umfassen die Monomere A als Hauptbestandteil Acrylsäure.

- Zur Optimierung von Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Monomere B einzusetzen, die von den Monomeren A verschieden sind, d. h. die keine Säuregruppen tragen, aber mit den Monomeren A copolymerisierbar sind und nicht vernetzend wirken. Hierzu gehören beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Nitrile wie
- 10 Acrylnitril, Methacrylnitril, die Amide der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylamide wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Zu den Monomeren zählen außerdem Vinylester gesättigter C₁-C₄-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat und Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C₁-C₁₈-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure,
 - 20 Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylen-
 25 lenglykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert-Butylstyrol.
 - 30 Die Monomere B können auch als Mischungen untereinander eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis.

- Als vernetzend wirkende Monomere C kommen solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei, z. B. 2, 3, 4 oder 5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von
- 40 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-diacyrat, Butandiol-dimethacrylat, Hexandiol-diacyrat, Hexandiol-dimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldimethacrylat, Tripropylenglykoldiacry-

- lat, Tripropylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zwei-, drei-, vier- oder fünffach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie
- 5 Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit, Ester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit ethylenisch ungesättigten Alkoholen wie Allylalkohol, Cyclohexenol und Dicyclo-pentenylalkohol, z.B. Allylacrylat und Allylmethacrylat, weiterhin Triallylamin, Dialkyldiallyl ammoniumhalogenide wie Dime-
- 10 thyldiallyl ammoniumchlorid und Diethyldiallyl ammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylen-glykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether, Umsetzungsprodukte
- 15 von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und Divinylethylenharnstoff.

- Davon sind wasserlösliche Monomere bevorzugt, d. h. Verbindungen,
- 20 deren Wasserlöslichkeit bei 20 °C wenigstens 50 g/L beträgt. Hierzu zählen z. B. Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und
- 25 Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und Divinylharnstoff.

- Als Monomere C kommen weiterhin solche in Betracht, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung sowie wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, die hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Carboxylgruppen komplementär ist. Zu funktionellen Gruppen mit komplementärer Reaktivität gegenüber Carboxylgruppen zählen beispielsweise Hydroxyl-, Amino-,
- 30 Epoxy- und Aziridinogruppen. Verwendung finden z. B. die Hydroxyalkylester der vorstehend erwähnten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Al-
- 40 ylpyperidiniumbromid, N-Vinylimidazole, wie N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation verwendet werden. Außerdem eignen sich Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat oder Diethylaminoethylmethacrylat. Diese basischen Ester werden vorzugs-

weise in quarternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin eignet sich auch Glycid(meth)acrylat.

- Als vernetzende Monomere C können ferner Verbindungen fungieren, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber der Carboxylgruppe des Polymers komplementär sind. Geeignete funktionelle Gruppen sind die bereits vorstehend genannten funktionellen Gruppen, wie Hydroxyl-, Amino-, Epoxy und Aziridingruppen sowie Isocyanat-, Ester- und Amidogruppen. Zu den geeigneten Vernetzern dieses Typs zählen beispielsweise Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Triethanolamin, Di- und Polyole, wie 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin und Polyethylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000, Ester wie Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykol-diglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], Diamide der Kohlensäure, wie 1,6-Hexamethylen-diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen, wie Epichlorhydrin und α -Methylepipfluorhydrin, Polyisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine, wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

- Die wasserabsorbierenden Polymerisate können hergestellt werden, indem man die Monomere A, B und C, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Pfpfgrundlage, in wässriger Lösung einer radikalischen Polymerisation unterwirft. Die Polymerisation kann sowohl in homogener wässriger Phase als auch als Suspensionspolymerisation

risation erfolgen, wobei die wässrige Lösung der Monomere die disperse Phase bildet.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gelpolymerisation. Hierzu wird z. B. eine 10 bis 70 gew.-%ige wässrige Lösung der Monomere A, B und C, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Pflropfgrundlage, mittels eines Polymerisationsinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

10

Die Polymerisation erfolgt in der Regel im Temperaturbereich von 0 °C und 150 °C, vorzugsweise im Bereich von 10 °C und 100 °C, und kann sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden. Geeignete Maßnahmen sind z. B. in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Kapitel 3, erläutert, worauf hiermit Bezug genommen wird. Als Polymerisationsreaktoren kommen die zur Herstellung üblichen Reaktoren, im Falle der Lösungspolymerisation insbesondere Bandreaktoren und Knetzer, in Betracht (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Kapitel 3.2.3). Die Polymerisate werden besonders bevorzugt nach einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Knetverfahren hergestellt.

30

Als Initiatoren kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die beim Erwärmen auf Polymerisationstemperatur unter Bildung von Radikalen zerfallen. Die Polymerisation kann auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, z. B. UV-Strahlung, in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich.

Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxoverbindungen wie organische Peroxide, organische Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Perborate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhy-

10

- droperoxid, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohehexanoat, tert-Butylperisobutyrat, tert-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylpermaleat, tert-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, 5 Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxi-dicarbonat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Di-laurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Be- 10 sonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z. B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovalerialan- 15 säure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.
- 20 Die bevorzugten Redoxinitiatoren zählen zu den wasserlöslichen Initiatoren und enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Peroxoverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hy- 25 posulfit, -pyro-sulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise 3 x 10⁻⁶ bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redox- 30 katalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

- Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher 35 Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren.

- Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die Polymerisation der oben genannten monoethylenisch ungesättigten 40 Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere hergestellt wurden und die typischerweise ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder 45 aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen. Als Vernetzer fungieren die vorstehend erwähnten Monomere C, die wenigstens

11

zwei funktionelle Gruppe mit komplementärer Reaktivität gegenüber Carboxylgruppen aufweisen.

Zur nachträglichen Vernetzung werden die Vernetzer den erhaltenen 5 Polymeren in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 14 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymers, zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate fallen nach der Polymerisation in der Regel als Hydrogele mit einem Feuchtigkeitsgehalt von z. 10 B. 0 bis 90 Gew.-%, meist 20 bis 90 Gew.-% an, die in der Regel zunächst nach bekannten Methoden grob zerkleinert werden. Die Grobzerkleinerung der Hydrogele erfolgt mittels üblicher Reiß- und/oder Schneidwerkzeuge, z. B. durch die Wirkung einer Aus- tragspumpe im Falle der Polymerisation in einem zylindrischen Re- 15 aktor oder durch eine Schneidwalze oder Schneidwalzenkombination im Falle der Bandpolymerisation.

Sofern die Monomere A in nicht neutralisierter Form eingesetzt worden sind, kann man das erhaltene saure Polymerisat auf den ge- 20 wünschten Neutralisationsgrad von in der Regel wenigstens 25 mol-%, vorzugsweise 50 mol-%, vorzugsweise 50 bis 100 mol-%, bezogen auf Säuregruppen tragende Monomereinheiten, bringen. Alternativ kann die Einstellung des Neutralisationsgrades auch vor oder während der Polymerisation, z. B. im Knetter, vorge- 25 nommen werden.

Als Neutralisationsmittel kommen Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine in Frage. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Na- 30 triumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus können für die Neutralisation primäre, sekundäre und tertiäre Amine einge- setzt werden.

35 Das so erhaltene, vorzugsweise (teil)neutralisierte Polymerisat wird anschließend bei erhöhter Temperatur, z. B. im Bereich von 80 °C bis 250 °C und insbesondere im Bereich von 100 °C bis 180 °C, nach bekannten Verfahren getrocknet (siehe "Modern Superabsorbent 40 Polymer Technology" Kapitel 3.2.5). Hierbei erhält man die Polymerisate in Form von Pulvern oder Granulaten, die gegebenenfalls zur Einstellung der Partikelgröße noch mehreren Mahl- und Sieb- vorgängen unterworfen werden (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology" Kapitel 3.2.6 und 3.2.7).

12

Vorzugsweise wird das erhaltene teilchenförmige Polymerisat anschließend oberflächennachvernetzt. Hierzu werden Verbindungen, die mit den sauren funktionellen Gruppen der Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Polymerisat-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Aceton.

10 Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise:

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
- 15 - Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- 20 - Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- 25 - Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 - 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie
- 30 Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- 35 - Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehydharze,
- 40 - Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, 45 Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

13

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

5

Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer,

- 10 Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugli-Mix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 bis 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C,
- 15 über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines
- 20 vorgewärmten Trärgases.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittels geht man von einem teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisat aus, das in getrockneter Form oder als zerkleinertes

25 Hydrogel mit dem oben angegebenen Feuchtigkeitsgehalt vorliegt und bringt auf der Oberfläche der Teilchen ein wasserunlösliches Metallphosphat auf.

- Hierzu kann man das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymerisat beispielsweise mit einem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat innig vermischen. Üblicherweise fügt man das feinteilige, wasserunlösliche Metallphosphat bei Raumtemperatur zum teilchenförmigen, wasserabsorbierenden Polymerisat und mischt solange, bis eine homogene Mischung vorliegt. Das Mischen kann unter Verwendung üblicher Vorrichtungen, beispielsweise mit einem Trommelmischer, Bandschneckenmischer oder Siloschneckenmischer, erfolgen. Das Vermischen mit dem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat kann vor oder nach einer Oberflächennachvernetzung erfolgen, z. B. während des Temperaturnachbehandlungsschrittes
- 40 nach dem Aufbringen des Nachvernetzungsmittels.

- Das feinteilige wasserunlösliche Metallphosphat weist vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als 400 µm, insbesondere von weniger als 100 µm, stärker bevorzugt weniger als 50
- 45 µm, besonders bevorzugt weniger als 10 µm und am stärksten bevorzugt im Bereich von 2 bis 7 µm auf.

- Alternativ kann man eine Aufschlammung eines feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphats auf ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat aufbringen. Die Teilchengröße des wasserunlöslichen Metallphosphats ist vorzugsweise wie oben angegeben.
- 5 Das Aufbringen der Aufschlammung erfolgt beispielsweise durch Aufsprühen. Geeignete Dispersionsmittel zur Zubereitung der Aufschlammung sind Wasser, organische Lösungsmittel, wie Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ketone, beispielsweise Aceton, Methylethylketon oder Gemische von Wasser mit
- 10 dem vorstehend genannten organischen Lösungsmitteln. Das Aufbringen kann in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen, wie sie vorstehend beschrieben sind, bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und weniger als dem Siedepunkt des Dispersionsmittels, bevorzugt etwa Raumtemperatur, erfolgen.
- 15 Zweckmäßigerweise kann man das Aufbringen der Aufschlammung mit einer Oberflächennachvernetzung kombinieren, indem man das feinteilige, wasserunlösliche Metallphosphat in der Lösung des Nachvernetzungsmittels dispergiert. Alternativ kann das Aufbringen der Aufschlammung auch vor oder nach der Oberflächennachvernetzung
- 20 erfolgen. An das Aufbringen der Aufschlammung schließt sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt an.

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erzeugt man in situ das wasserunlösliche Metallphosphat auf der Oberfläche des
- 25 wasserabsorbierenden Polymerisats, indem man eine Phosphationen enthaltende erste wässrige Lösung mit einer zweiten wässrigen Lösung in Gegenwart eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisats in Kontakt bringt, wobei die zweite Lösung ein wasserlösliches Salz eines ein wasserunlösliches Phosphat bildenden Metalls enthält. Die Gegenionen für die Phosphationen enthaltende
- 30 Lösung sind vorzugsweise Alkalimetallionen, wie Natrium- oder Kaliumionen. Bei der ersten Lösung kann es sich alternativ um verdünnte Phosphorsäure handeln. Die zweite Lösung enthält Ionen wenigstens eines Metallions, das ein wasserunlösliches Phosphat
- 35 bildet, wie Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemische davon, vorzugsweise Calcium. Es liegt als Lösung eines ausreichend wasserlöslichen Salzes vor, z. B. als Halogenid, wie Chlorid, Bromid, Iodid, Hydroxid, Sulfat
- 40 oder Nitrat. Das gewünschte wasserunlösliche Metallphosphat fällt beim Kontakt der ersten wässrigen Lösung mit der zweiten wässrigen Lösung durch Überschreiten seines Löslichkeitsproduktes aus. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man eine
- 45 Lösung von Calciumchlorid als erste wässrige Lösung und eine zweite wässrige Lösung. Es entsteht in situ tertiäres Calciumphosphat, das sich langsam in Hydroxylapatit umwandelt. Die in

15

situ-Ausfällung des wasserunlöslichen Metallphosphats auf der Oberfläche des wasserabsorbierenden Polymerisats kann vor, während oder nach der Oberflächennachbehandlung erfolgen. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsschritt an.

5

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittel eignen sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten. Sie können mit Vor-
10 nzenzeinlagen und -hosen, Tampons oder Damenbinden verwendet werden. Sie können ferner zur Bodenverbesserung, z. B. als Wasser zurückhaltendes Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, verwendet werden.

15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

I Beschreibung der Testmethoden

20 1. Zentrifugenretentionskapazität (CRC: Centrifuge Retention Capacity)

Hierbei wird die freie Quellbarkeit des Hydrogel-bildenden Polymerisats im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC
25 werden 0,2000 \pm 0,0050 g getrocknetes Polymerisat (Kornfraktion 106 - 850 μ m) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 L Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). An-
30 schließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 G zentrifugiert und danach zur Bestimmung der absorbierten Flüssigkeitsmenge gewogen.

2. Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load) (0,7 psi)
35

Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi ist ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 μ m aufweist. Zu
40 der Meßzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi
45 wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als W_0 notiert. Dann werden 0,900 \pm 0,005 g Hydrogel-formendes Polymerisat (Korngrößen-

16

- verteilung 106 - 850 μ m) in den Plexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Plexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Plexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne dass die Oberfläche der Filterplatte bedeckt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße $< 20 \mu$ m (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische Platte gelegt. Der Hydrogel-bildende Polymerisat enthaltende Plexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Plexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollene Hydrogel enthaltende Plexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert.
- Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$AUL \text{ 0,7 psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

3. Saline Flow Conductivity (SFC)

Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist in der US 5,599,335 beschrieben.

4. Quellgeschwindigkeit (QG)

Bei dieser Methode wird die anfängliche Quellfähigkeit eines Hydrogels in Abwesenheit von Druckbelastung bestimmt. Zur Bestimmung der Quellgeschwindigkeit werden $3,000 \pm 0,005$ g des getrockneten, zu testenden Hydrogels (Feuchtigkeitsgehalt < 5 Gew.-%) in einem Salbentopf (Edelstahl 18/10, mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 100 mm) vorgelegt und homogen in die Mitte des halbkugelförmigen Bodens verteilt. Anschließend gibt man aus einem Dispenser 60,0 g einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung genau in die Mitte zu. Man bestimmt die Zeit t in Sekunden (Stoppuhr mit 1/10-Sekunden Teilung), die zwischen der Zugabe der Kochsalzlösung und der Absorption des letzten Flüssigkeitstropfens durch das Hydro-

17

gel vergeht. Üblicherweise gibt man den Mittelwert einer Doppelbestimmung an.

Die Quellgeschwindigkeit (QG) wird wie folgt berechnet:

5

$$QG [g/g \cdot s] = \frac{\text{Menge der absorbierten Salzlösung}}{\text{Menge des trockenen Hydrogels} \cdot \text{Aufsaugezeit}}$$

10

Die Quellgeschwindigkeit gibt demnach an, wieviel g Salzlösung pro Hydrogel, pro Sekunde absorbiert werden.

15 II Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

In einer Glasflasche mit einem Fassungsvermögen von mind. 2,5 l wurde 1 kg handelsübliches Hydrogel des Typs HySorb® M7910 (BASF AG, vernetztes Natriumpolyacrylat) vorgelegt und mit 0,5 Gew.-% handelsüblichem Hydroxylapatit (vertrieben von der Fa. Budenheim) zunächst grob vorgemischt. Verwendet wurde Hydroxylapatit mit einer durchschnittlichen Korngröße von 3 µm und 5 µm. Danach rollte man die Flasche auf einer Rollbank etwa 30 min. Nach dieser Zeit war die Mischung homogen. Die Testergebnisse der auf diese Weise erhaltenen wasserabsorbierenden Mittel sind in Tabelle 1 angegeben.

30 Tabelle 1

Versuch	durchschnittl. Teilchengröße [µm]	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	QG [g/g*s]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ *s/g]
35 A (Vergleich)	-	28,0	23,0	0,14	41
B + 0,5 % Ca-phosphat	5	29,0	23,6	0,20	58
C + 0,5 % Ca-phosphat	3	29,9	24,4	0,25	70

40

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch setzte man anstelle des Hydrogels vom Typ HySorb® M7910 die gleiche Menge des handelsüblichen Hydrogels des Typs HySorb® M7900 (vernetztes Natriumpoly-

45

18

acrylat) ein. Die Testergebnisse der so erhaltenen wasserabsorbierenden Mittel sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Versuch	durchschnittl. Teilchengröße [μm]	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	QG [g/g*s]	SFC $\times 10^{-7}$ [$\text{cm}^3\cdot\text{s/g}$]
D (Vergleich)	-	24,0	20,7	0,13	62
E + 0,5 % Ca-phosphat	5	24,7	21,0	0,12	133

Beispiel 3

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch setzte man unterschiedliche Mengen Calciumtriphosphat mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 μm ein. Die Testergebnisse der so erhaltenen wasserabsorbierenden Mittel sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Versuch	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	SFC $\times 10^{-7}$ [$\text{cm}^3\cdot\text{s/g}$]
F (Vergleich)	27,9	23,1	45
G + 0,1 % Ca-phosphat	30,0	24,6	54
H + 0,2 % Ca-phosphat	30,2	24,7	57
I + 0,4 % Ca-phosphat	29,0	24,1	68
J + 0,8 % Ca-phosphat	29,3	24,2	78

Ersichtlich führt die Oberflächenbehandlung des wasserabsorbierenden Polymerisats mit einem feinteiligen Calciumtriphosphat zu einer Erhöhung der Zentrifugenretensionskapazität, der Absorption unter Druck und der Saline Flow Conductivity.

Beispiel 4

Die folgenden Beispiele veranschaulichen das Aufbringen des wasserunlöslichen Metallphosphats aus einer Suspension. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Beispiel 4.1 (Vergleich)

- 1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 (BASF Corp., Aberdeen) wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 75 g Isopropanol mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.2

10

- 1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Tricalciumphosphat (Typ C 13-09, SF, mikrofeines Pulver, Lebensmittelqualität - bezogen von Chemischer Fabrik Budenheim), das in 75 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.3

20

- 1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Tricalciumphosphat (Typ C 13-09, SF), das in 30 g Wasser durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Pulver wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.4 (Vergleich)

- 30 1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Aerosil des Typs Sipernat 22 S (Fa. Degussa), das in 75 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.5 (Vergleich)

- 1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Aerosil des Typs Sipernat D 17 (Fa. Degussa), das in 75 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

45

20

Beispiel 4.6 (Vergleich)

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 500 (BASF Corp.) wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 60 g Isopropanol mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde nicht getrocknet. Dies ist das Vergleichsmuster zu Beispiel 4.7.

Beispiel 4.7

10

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 2,25 g Tri-calciumphosphat (Typ C 13-09, SF), das in 60 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde nicht getrocknet.

Tabelle 4

20	Beispiel Nr.	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ · s/g]	QG [g/g·s]
	4.1*	28,7	24,3	56	0,18
	4.2	28,8	24,2	89	0,21
	4.3	28,1	24,0	80	0,20
25	4.4*	28,7	21,5	70	0,21
	4.5*	28,6	21,6	74	0,12
	4.6*	29,2	22,6	23	---
	4.7	29,5	22,9	31	---

30 * Vergleichsbeispiele

Beispiel 5

Die folgenden Beispiele veranschaulichen das Aufbringen des was-serunlöslichen Metallphosphats bei der Oberflächenachvernetzung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben (die SFC wurde als Mittelwert von 5 Messungen berechnet).

Herstellbeispiel Hydrogel

40

In einem 40 l-Plastikeimer wurden 6,9 kg reine Acrylsäure durch Einrühren in verdünnte Natronlauge und unter Kühlen mittels eines Wärmeaustauschers zu 75 mol-% neutralisiert und mit Wasser auf 30 kg Reaktionsmasse verdünnt. Zu dieser Lösung fügte man als Ver-netzer 50 g Polyethylenglykol-400-diacrylat unter Rühren hinzu und inertisierte den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wurde dann durch Zugabe von 400 mg

21

Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure und 10 g Natriumper-
sulfat gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gel me-
chanisch zerkleinert. Das zerkleinerte Gel wurde dann im Labor-
trockenschrank bei 150 °C für 3 h getrocknet, mit einem Laborwal-
zenstuhl gemahlen und schließlich bei 200 bis 850 µm abgesiebt.
Dies war das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpoly-
mer.

beispiel 5.1 (Vergleich)

10

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Lödige-Pflugschar-Labor-
mischer mittels einer Zweistoffdüse mit Nachvernetzer-Lösung fol-
gender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5
Gew.-% Wasser, 0,12 Gew.-% 2-Oxazolidinon, jeweils bezogen auf
eingesetztes Polymer. Anschließend wurde das feuchte Produkt bei
175 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrok-
kente Produkt wurde anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen
zu entfernen.

20 Beispiel 5.2

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Lödige-Pflugschar-Labor-
mischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht:
1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,12 Gew.-% 2-Oxazoli-
dion, 0,2 Gew.-% Tricalciumphosphat (Typ C 13-09, SF), jeweils
bezogen auf eingestztes Polymer. Anschließend wurde das feuchte
Polymer bei 175 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert.
Das getrocknete Produkt wurde anschließend bei 850 µm abgesiebt,
um Klumpen zu entfernen.

30

Beispiel 5.3

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Lödige-Pflugschar-Labor-
mischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht:
1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,10 Gew.-% Ethylen-
glykoldiglycidiläther, 0,2 Gew.-% Tricalciumphosphat (Typ C
13-09, SF), jeweils bezogen auf eingestztes Polymer. Anschließend
wurde das feuchte Polymer bei 150 °C für 60 min im Umlufttrocken-
schrank getempert. Das getrocknete Produkt wurde anschließend bei
850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 5.4

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Waring-Pflugschar-Labor-
mischer mit 0,30 Gew.-% pulverigem Tricalciumphosphat (Typ C
13-09, SF) zunächst 30 min gemischt; dann wurde mit Vernetzer-Lö-
sung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol,

22

3,5 Gew.-% Wasser, 0,10 Gew.-% Ethylenglykoldiglycidylether, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wurde das feuchte Produkt bei 150 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wurde anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ · s/g]
5.1*	31,0	24,5	18
5.2	30,9	24,7	32
5.3	31,7	24,9	34
5.4	31,5	25,0	29

* Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierendes Mittel, umfassend Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist.
2. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, wobei das wasserunlösliche Metallphosphat ein Phosphat der Formel $M_4P_2O_7$, M_2HPO_4 oder M_3PO_4 umfasst, worin M für ein Äquivalent eines unter Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemischen davon ausgewählten Metalls steht.
3. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 2, wobei das wasserunlösliche Metallphosphat unter Calciumhydrogenphosphat, tertiärem Calciumphosphat, Apatit, Rhenianphosphat, Thomasmehl, Berlinit oder Gemischen davon ausgewählt ist.
4. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wasserabsorbierende Polymerisat aufgebaut ist aus
- 49,9 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines unter monoethylenisch ungesättigten Säuren und deren Salzen ausgewählten Monomers A,
 - 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von dem Monomeren A verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomers B und
 - 0,001 bis 20 Gew.-% wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomers C.
5. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wasserabsorbierende Polymerisat oberflächennachvernetzt ist.
6. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil des wasserunlöslichen Metallphosphats 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats, beträgt.

24

7. Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
- a) ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat mit einem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat innig vermischt; oder
 - b) eine Aufschlammung eines feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphats auf ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat aufbringt; oder
 - c) eine Phosphationen enthaltende erste wässrige Lösung mit einer zweiten wässrigen Lösung in Gegenwart eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisats in Kontakt bringt, wobei die zweite Lösung ein wasserlösliches Salz eines ein wasserunlösliches Phosphat bildenden Metalls enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei man das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymerisat gleichzeitig mit der Maßnahme a), b) oder c) oder danach oberflächennachvernetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymerisat in Form eines zerkleinerten Hydrogels mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0 Gew.-% bis 90 Gew.-% vorliegt.
10. Verwendung des wasserabsorbierenden Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten; zur Herstellung von Hygieneartikeln; oder zur Bodenverbesserung.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/060983 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08K 3/00
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00484
(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2002 (18.01.2002)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
101 02 429.0 19. Januar 2001 (19.01.2001) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Lud-
wigshafen, 67056 (DE).

- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DANIEL, Thomas
[DE/DE]; Joseph-Hayden-Strasse 7, 67165 Waldsee (DE).
RIEDEL, Ulrich [DE/DE]; Steinackerstrasse 6, 60386
Frankfurt (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE];
Deutelsbacher Strasse 2, 63637 Jossgrund (DE).
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/060983 A2

(54) Title: WATER-ABSORBING AGENT, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE UTILIZATION THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDES MITTEL, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VER-
WENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a water-absorbing agent containing particles of a water-absorbing polymer whose surface is
associated with a water-insoluble metal phosphate. The agent has an improved characteristics profile with higher absorption capacity,
improved liquid transport performance and faster swelling speed.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein wasserabsorbierendes Mittel, das Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymeris-
ats, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist, enthält. Das Mittel weist ein verbessertes Ei-
genschaftsprofil mit hoher Absorptionskapazität, verbesserter Flüssigkeitstransportleistung sowie schneller Anquellgeschwindigkeit
auf.

Wasserabsorbierendes Mittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes Mittel, das Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats umfasst, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des wasserabsorbierenden Mittels zur Absorption von Körperflüssigkeiten, zur Herstellung von Hygieneartikeln und zur Bodenverbesserung.

Wasserabsorbierende Polymerisate, die auch als Hydrogel-bildende Polymerisate oder Superabsorber (Superabsorbing Polymers, im Folgenden als SAP abgekürzt) bezeichnet werden, sind bekannt. Hierbei handelt es sich um Netzwerke flexibler hydrophiler Polymerisate, die sowohl ionischer als auch nichtionischer Natur sein können. Diese sind in der Lage, wässrige Flüssigkeiten unter Bildung eines Hydrogels zu absorbieren und damit zu binden. Einen umfassenden Überblick über SAP, ihre Anwendung und ihre Herstellung gibt F.L. Buchholz und A.T. Graham (Herausgeber) in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Wiley-VCH, New York, 1998.

SAP finden insbesondere in Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Damenbinden und dergleichen Verwendung zur Absorption von Körperflüssigkeiten. Problematisch ist hierbei vielfach, dass der Superabsorber an der Eintrittsstelle der Flüssigkeit stark quillt und eine Sperrschicht für nachfolgende Flüssigkeitsmengen bildet. Hierdurch wird eine Weiterleitung und Verteilung der Flüssigkeit im Absorptionskern verhindert. Diese Eigenart des Superabsorbers wird auch als "Gelblocking-Effekt" bezeichnet. Nachfolgende Flüssigkeitsmengen werden dann nicht mehr vom Absorptionskern aufgenommen, und es kommt zur unkontrollierten Verteilung der Flüssigkeit auf der Windeloberfläche und im Extremfall zum Austritt der Flüssigkeit.

Die DE-A-3 523 617, US-A-4,734,478 und US-4,286,082 beschreiben wasserabsorbierende Harze, die Siliciumdioxid beigemischt enthalten. Das zugesetzte Siliciumdioxid soll die Verbackungsneigung des Harzes herabsetzen. In der WO 87/00848 ist die Mitverwendung kolloidaler Trägermaterialien, wie kolloidale Kieselsäure, zur Erhöhung der Gelstärke beschrieben.

2

Die WO 95/11932 offenbart die Zugabe feinteiliger Kieselsäure zur Oberflächennachvernetzerlösung. Die EP-386 897 offenbart die Verwendung polyvalenter Metallionen als Vernetzer. Die polyvalenten Metalle werden in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt.

- 5 Das Eigenschaftsprofil der beschriebenen wasserabsorbierenden Mittel ist jedoch nicht in allen Punkten zufriedenstellend.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, wasserabsorbierende Mittel bereitzustellen, die sich durch verbesserte Anwendungseigenschaften, insbesondere durch hohe Absorptionskapazitäten unter Druck, verbesserte Flüssigkeitstransportleistung sowie schnellere Anquellgeschwindigkeit, auszeichnen.

- Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein wasserabsorbierendes Mittel gelöst, das Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats umfasst, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung des wasserabsorbierenden Mittels, wobei man

- a) ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat mit einem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat innig vermischt; oder
- 25 b) eine Aufschlammung eines feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphats auf ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat aufbringt; oder
- 30 c) eine Phosphationen enthaltende erste wässrige Lösung mit einer zweiten wässrigen Lösung in Gegenwart eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisats in Kontakt bringt, wobei die zweite Lösung ein wasserlösliches Salz eines ein wasserunlösliches Phosphat bildenden Metalls enthält.

35

Zweckmäßigerweise weist das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Mittel im Allgemeinen eine Saline Flow Conductivity (SFC) von wenigstens $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$, eine Absorption unter Druck (AUL) (0,7 psi) von wenigstens 20 g/g sowie eine Zentrifugenretentionskapazität (CRC) von wenigstens 24 g/g auf.

Der Begriff "assoziiert" ist im weitesten Sinn zu verstehen und soll jede Art der Wechselwirkung zwischen dem wasserunlöslichen Metallphosphat und der Oberfläche der Teilchen des Polymerisats umfassen. Man versteht hierunter, dass das wasserunlösliche Metallphosphat nahezu ausschließlich auf der Oberfläche der Teilchen des wasserabsorbierenden Polymerisats angeordnet ist und

3

nicht oder nur in unwesentlicher Menge im Volumen der Teilchen. In der Regel ist das wasserunlösliche Metallphosphat durch physikalische Wechselwirkung assoziiert, z. B. in Oberflächenunebenheiten oder oberflächennahe Hohlräume eingeschlossen.

5

Zu den geeigneten wasserunlöslichen Metallphosphaten zählen auch solche Phosphate, die im technischen Sinn als "Phosphate" angesehen werden können und z. B. als gemischte Phosphat-Oxide, Phosphat-Hydroxide, Phosphat-Silicate, Phosphat-Fluoride oder der-

10 gleichen aufgefasst werden können.

Bevorzugte wasserunlösliche Metallphosphate sind solche, die ein Phosphat der Formel $M_4P_2O_7$, M_2HPO_4 oder M_3PO_4 umfassen, worin M für ein Äquivalent eines unter Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, 15 Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemischen davon ausgewählten Metalls steht. M kann auch Alkalimetallphosphate umfassen, solange das gemischte Phosphat wasserunlöslich ist.

20 Bevorzugte Phosphate sind Calciumhydrogenphosphat, tertiäres Calciumphosphat, Apatit, Thomasmehl der Formel $Ca_5(PO_4)[SiO_4]$, Berlinit der Formel $AlPO_4$, Rhenaniaphosphat der Formel $3CaNaPO_4 \cdot Ca_2SiO_4$. Besonders bevorzugt sind tertiäres Calciumphosphat, Calciumhydrogenphosphat sowie Apatit. Unter dem Begriff Apatit versteht man 25 die Fluor-, Hydroxyl-, Chlor-, Carbonat- und Carbonat-Fluorapatite. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener wasserunlöslicher Metallphosphate eingesetzt werden.

Ist die Verwendung des wasserabsorbierenden Mittels in einem Hygieneartikel angestrebt, kommen insbesondere physiologisch unbedenkliche wasserunlösliche Metallphosphate und deren Gemische in Betracht, wie tertiäres Calciumphosphat, Hydroxylapatit oder Calciumhydrogenphosphat.

30

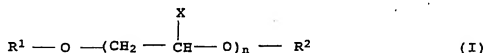
35 Üblicherweise beträgt der Anteil des wasserunlöslichen Metallphosphats etwa 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats.

40 Geeignete wasserabsorbierende Polymerisate sind insbesondere Polymerisate hydrophiler Monomere, Pfropf(co)polymere eines oder mehrerer hydrophiler Monomere auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetzte Polyether oder in wässrigen 45 Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie Guarderivate, Alginate oder Carrageenane.

4

Geeignete Pffropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Hierzu zählen Stärken, d. h. native Stärken aus der Gruppe der Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sorghunstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke 5 oder deren Mischungen, modifizierte Stärken, Stärkeabbauprodukte, z. B. oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Stärken, Dextrine, z. B. Röstextrine sowie niedere Oligo- und Polysaccharide, z. B. Cyclodextrine mit 4 bis 8 Ringgliedern. Als Oligo- und Polysaccharide kommen weiterhin Cellulose, Stärke- und Cellulose 10 losederivate in Betracht. Ferner eignen sich Polyvinylalkohole, Polyamine, Polyamide, hydrophile Polyester oder Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxid und Polypropylenoxid. Geeignete Polyalkylenoxide weisen die allgemeine Formel I auf,

15



20

worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; C_2 - C_6 -Alkenyl; Aryl, insbesondere Phenyl; oder 25 (Meth)acryloyl stehen;

X für Wasserstoff oder Methyl und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 1000, insbesondere 10 bis 30 400 steht.

Vorzugsweise verwendet man als wasserabsorbierende Polymerisate Polymere monoethylenisch ungesättigter Säuren. Diese liegen vorzugsweise zumindest teilweise in Form ihrer Salze, insbesondere 35 der Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Ammoniumsalze vor. Derartige Polymerisate quellen beim Kontakt mit wässrigen Flüssigkeiten besonders gut zu Gelen auf.

Besonders bevorzugt sind vernetzte wasserabsorbierende Polymerisate 40 monoethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Carbonsäuren und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze. Insbesondere werden vernetzte Polyacrylsäuren bevorzugt, deren Säuregruppen zu 25 bis 100 % als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

45

5

Derartige Polymere erhält man z. B. durch Polymerisation monoethylenisch ungesättigter Säuren oder deren Salzen in Gegenwart von Vernetzern. Allerdings kann man auch ohne Vernetzer polymerisieren und nachträglich vernetzen.

5

Das wasserabsorbierende Polymerisat ist vorzugsweise aufgebaut aus

- 49,9 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines unter monoethylenisch ungesättigten Säuren und deren Salzen ausgewählten Monomers A,
 - 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines von den Monomeren A verschiedenen, nicht vernetzend wirkenden monoethylenisch ungesättigten Monomers B und
 - 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 14 Gew.-% wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomers C.
- 20 Zu den Monomeren A zählen monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 25 vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, die auch in Form ihrer Salze oder Anhydride eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, 25 Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Zu den Monomeren A zählen weiterhin die Halbesteuer von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. von Maleinsäure wie Maleinsäuremonomethylester. Zu den Monomeren A zählen auch monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure und die Salze, insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren. Die Monomere A können als solche oder als Mischungen untereinander eingesetzt werden. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich sämtlich auf die Säureform.
- 40 Bevorzugte Monomere A sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren. Bevorzugte Monomere A sind Acrylsäure und Mischungen der Acrylsäure mit anderen Monomeren A, z. B. Mischungen aus 45 Acrylsäure und Methacrylsäure, aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure. Beson-

ders bevorzugt umfassen die Monomere A als Hauptbestandteil Acrylsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Monomere B einzusetzen, die von den Monomeren A verschieden sind, d. h. die keine Säuregruppen tragen, aber mit den Monomeren A copolymerisierbar sind und nicht vernetzend wirken. Hierzu gehören beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Nitrile wie

10 Acrylnitril, Methacrylnitril, die Amide der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylamide wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam. Zu den Monomeren zählen außerdem Vinylester gesättigter C_1 - C_4 -Carbonsäuren wie Vinylformat, Vinylacetat und Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, z. B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester monoethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Carbonsäuren, z. B. Ester aus einwertigen C_1 - C_{18} -Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure,

20 Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z. B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylen glykol, wobei die Molmassen (M_n) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert-Butylstyrol.

30 Die Monomere B können auch als Mischungen untereinander eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis.

Als vernetzend wirkende Monomere C kommen solche Verbindungen in Betracht, die mindestens zwei, z. B. 2, 3, 4 oder 5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butandioldiacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldimethacrylat, Tripropylenglykoldiacry-

- lat, Tripropylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zwei-, drei-, vier- oder fünffach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie
- 5 Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit, Ester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit ethylenisch ungesättigten Alkoholen wie Allylalkohol, Cyclohexenol und Dicyclopentenylalkohol, z.B. Allylacrylat und Allylmethacrylat, weiterhin Triallylamin, Dialkyldiallyl ammoniumhalogenide wie Dimethyl
 - 10 thydiallyl ammoniumchlorid und Diethyldiallyl ammoniumchlorid, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes von 106 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether, Umsetzungsprodukte
 - 15 von 1 Mol Ethylenglykoldiglycidylether oder Polyethylenglykoldiglycidylether mit 2 Mol Pentaerythritoltriallylether oder Allylalkohol, und Divinylethylenharnstoff.

- Davon sind wasserlösliche Monomere bevorzugt, d. h. Verbindungen, deren Wasserlöslichkeit bei 20 °C wenigstens 50 g/L beträgt.
- 20 Hierzu zählen z. B. Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Triacrylate und
 - 25 Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und Divinylharnstoff.

- Als Monomere C kommen weiterhin solche in Betracht, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung sowie wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, die hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Carboxylgruppen komplementär ist. Zu funktionellen Gruppen mit komplementärer Reaktivität gegenüber Carboxylgruppen zählen beispielsweise Hydroxyl-, Amino-,
- 35 Epoxy- und Aziridinogruppen. Verwendung finden z. B. die Hydroxyalkylester der vorstehend erwähnten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Al
 - 40 lyipiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole, wie N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation verwendet werden. Außerdem eignen sich Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat oder Diethylaminoethylmethacrylat. Diese basischen Ester werden vorzugs-

weise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin eignet sich auch Glycid(meth)acrylat.

- Als vernetzende Monomere C können ferner Verbindungen fungieren, die wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen, die hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber der Carboxylgruppe des Polymers komplementär sind. Geeignete funktionelle Gruppen sind die bereits vorstehend genannten funktionellen Gruppen, wie Hydroxyl-, Amino-, Epoxy und Aziridingruppen sowie Isocyanat-, Ester- und Amidgruppen. Zu den geeigneten Vernetzern dieses Typs zählen beispielsweise Aminoalkohole, wie Ethanolamin oder Triethanolamin, Di- und Polyole, wie 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol, Sorbit, Stärke, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Polyamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polythylenimine sowie Polyamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4000000, Ester wie Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykol-diglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], Diamide der Kohlensäure, wie 1,6-Hexamethylen-diethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Halogenepoxyverbindungen, wie Epichlorhydrin und α -Methylepifluorhydrin, Polyisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, ferner polyquaternäre Amine, wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

- Die wasserabsorbierenden Polymerisate können hergestellt werden, indem man die Monomere A, B und C, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Pflöpfgrundlage, in wässriger Lösung einer radikalischen Polymerisation unterwirft. Die Polymerisation kann sowohl in homogener wässriger Phase als auch als Suspensionspolymerisation

risation erfolgen, wobei die wässrige Lösung der Monomere die disperse Phase bildet.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung als sogenannte Gelpolymerisation. Hierzu wird z. B. eine 10 bis 70 gew.-%ige wässrige Lösung der Monomere A, B und C, gegebenenfalls in Gegenwart einer geeigneten Pflropfgrundlage, mittels eines Polymerisationsinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

10

Die Polymerisation erfolgt in der Regel im Temperaturbereich von 0 °C und 150 °C, vorzugsweise im Bereich von 10 °C und 100 °C, und kann sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbent eingesetzt werden. Geeignete Maßnahmen sind z. B. in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Kapitel 3, erläutert, worauf hiermit Bezug genommen wird. Als Polymerisationsreaktoren kommen die zur Herstellung üblichen Reaktoren, im Falle der Lösungspolymerisation insbesondere Bandreaktoren und Knetter, in Betracht (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Kapitel 3.2.3). Die Polymerisate werden besonders bevorzugt nach einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Knetverfahren hergestellt.

30

Als Initiatoren kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die beim Erwärmen auf Polymerisationstemperatur unter Bildung von Radikalen zerfallen. Die Polymerisation kann auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, z. B. UV-Strahlung, in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wässrige Mischung ist möglich.

Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxoverbindungen wie organische Peroxide, organische Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Perborate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhy-

10

- droperoxid, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperneohexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylperma-
per-2-ethylhexanoat, tert-Butylperisononanoat, tert-Butylperma-
leat, tert-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat,
5 Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxi-
dicarbonat, Dimyristilperoxidicarbonat, Diacetylperoxi-dicarbo-
nat, Allylperester, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butyl-
per-3,5,5-trimethylhexanoat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxid, Di-
laurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Be-
10 sonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche
Azostarter, z. B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid,
2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid,
2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazo-
lin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovalerial-
15 säure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in übli-
chen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugs-
weise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden
Monomeren.
- 20 Die bevorzugten Redoxinitiatoren zählen zu den wasserlöslichen
Initiatoren und enthalten als oxidierende Komponente mindestens
eine der oben angegebenen Peroxoverbindungen und als reduzierende
Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammo-
nium- oder Alkalimetallhydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfit, -hy-
25 posulfit, -pyro-sulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Ei-
sen(II)-ionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise
verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators
Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polyme-
risation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispiels-
30 weise 3×10^{-6} bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redox-
katalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Kom-
ponente des Redoxkatalysators.
- Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher
35 Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator so-
genannte Photoinitiatoren.
- Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polymere, die durch die
Polymerisation der oben genannten monoethylenisch ungesättigten
40 Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere
hergestellt wurden und die typischerweise ein Molekulargewicht
größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen
umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive
Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder
45 aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 220 °C erfolgen. Als Vernet-
zer fungieren die vorstehend erwähnten Monomere C, die wenigstens

11

zwei funktionelle Gruppe mit komplementärer Reaktivität gegenüber Carboxylgruppen aufweisen.

- Zur nachträglichen Vernetzung werden die Vernetzer den erhaltenen
5 Polymeren in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 14 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymers, zugesetzt.

- Die erfindungsgemäßen Polymerisate fallen nach der Polymerisation in der Regel als Hydrogele mit einem Feuchtigkeitsgehalt von z.
10 B. 0 bis 90 Gew.-%, meist 20 bis 90 Gew.-% an, die in der Regel zunächst nach bekannten Methoden grob zerkleinert werden. Die Grobzerkleinerung der Hydrogele erfolgt mittels üblicher Reiß- und/oder Schneidwerkzeuge, z. B. durch die Wirkung einer Ausstragspumpe im Falle der Polymerisation in einem zylindrischen Reaktor oder durch eine Schneidwalze oder Schneidwalzenkombination im Falle der Bandpolymerisation.

- Sofern die Monomere A in nicht neutralisierter Form eingesetzt worden sind, kann man das erhaltene saure Polymerisat auf den gewünschten Neutralisationsgrad von in der Regel wenigstens 25
20 mol-%, vorzugsweise wenigstens 50 mol-%, vorzugsweise 50 bis 100 mol-%, bezogen auf Säuregruppen tragende Monomereinheiten, bringen. Alternativ kann die Einstellung des Neutralisationsgrades auch vor oder während der Polymerisation, z. B. im Knetter, vorgenommen werden.

- Als Neutralisationsmittel kommen Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine in Frage. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus können für die Neutralisation primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingesetzt werden.

- 35 Das so erhaltene, vorzugsweise (teil)neutralisierte Polymerisat wird anschließend bei erhöhter Temperatur, z. B. im Bereich von 80 °C bis 250 °C und insbesondere im Bereich von 100 °C bis 180 °C, nach bekannten Verfahren getrocknet (siehe "Modern Superabsorbent
40 Polymer Technology" Kapitel 3.2.5). Hierbei erhält man die Polymerisate in Form von Pulvern oder Granulaten, die gegebenenfalls zur Einstellung der Partikelgrösse noch mehreren Mahl- und Siebvorgängen unterworfen werden (siehe "Modern Superabsorbent Polymer Technology" Kapitel 3.2.6 und 3.2.7).

12

Vorzugsweise wird das erhaltene teilchenförmige Polymerisat anschließend oberflächennachvernetzt. Hierzu werden Verbindungen, die mit den sauren funktionellen Gruppen der Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Polymerisat-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Aceton.

10 Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise:

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
- 15 - Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- 20 - Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- 25 - Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 - 10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie
- 30 Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- 35 - Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,
- 40 - Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethyl-piperidinon-4.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie p-Toluolsulfonsäure, 45 Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

13

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon.

- 5 Das Aufbringen der Vernetzer-Lösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer,
- 10 Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichtmischer und Schugimix. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230 °C, bevorzugt 80 bis 190 °C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160 °C,
- 15 über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines
- 20 vorgewärmten Trägergases.

- Zur Herstellung des erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittels geht man von einem teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisat aus, das in getrockneter Form oder als zerkleinertes
- 25 Hydrogel mit dem oben angegebenen Feuchtigkeitsgehalt vorliegt und bringt auf der Oberfläche der Teilchen ein wasserunlösliches Metallphosphat auf.

- Hierzu kann man das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymerisat beispielsweise mit einem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat innig vermischen. Üblicherweise fügt man das feinteilige, wasserunlösliche Metallphosphat bei Raumtemperatur zum teilchenförmigen, wasserabsorbierenden Polymerisat und mischt solange, bis eine homogene Mischung vorliegt. Das Mischen kann unter Verwendung üblicher Vorrichtungen, beispielsweise mit einem
- 35 Trommelmischer, Bandschneckenmischer oder Siloschneckenmischer, erfolgen. Das Vermischen mit dem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat kann vor oder nach einer Oberflächenachbehandlungsschritten erfolgen, z. B. während des Temperaturnachbehandlungsschrittes
- 40 nach dem Aufbringen des Nachvernetzungsmittels.

- Das feinteilige wasserunlösliche Metallphosphat weist vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als 400 µm, insbesondere von weniger als 100 µm, stärker bevorzugt weniger als 50
- 45 µm, besonders bevorzugt weniger als 10 µm und am stärksten bevorzugt im Bereich von 2 bis 7 µm auf.

14

- Alternativ kann man eine Aufschlammung eines feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphats auf ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat aufbringen. Die Teilchengröße des wasserunlöslichen Metallphosphats ist vorzugsweise wie oben angegeben. Das Aufbringen der Aufschlammung erfolgt beispielsweise durch Aufsprühen. Geeignete Dispersionsmittel zur Zubereitung der Aufschlammung sind Wasser, organische Lösungsmittel, wie Alkohole, beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ketone, beispielsweise Aceton, Methylethylketon oder Gemische von Wasser mit den vorstehend genannten organischen Lösungsmitteln. Das Aufbringen kann in herkömmlichen Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen, wie sie vorstehend beschrieben sind, bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und weniger als dem Siedepunkt des Dispersionsmittels, bevorzugt etwa Raumtemperatur, erfolgen. Zweckmäßigerweise kann man das Aufbringen der Aufschlammung mit einer Oberflächennachvernetzung kombinieren, indem man das feinteilige, wasserunlösliche Metallphosphat in der Lösung des Nachvernetzungsmittels dispergiert. Alternativ kann das Aufbringen der Aufschlammung auch vor oder nach der Oberflächennachvernetzung erfolgen. An das Aufbringen der Aufschlammung schließt sich gegebenenfalls ein Trocknungsschritt an.

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erzeugt man in situ das wasserunlösliche Metallphosphat auf der Oberfläche des wasserabsorbierenden Polymerisats, indem man eine Phosphationen enthaltende erste wässrige Lösung mit einer zweiten wässrigen Lösung in Gegenwart eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisats in Kontakt bringt, wobei die zweite Lösung ein wasserlösliches Salz eines ein wasserunlösliches Phosphat bildenden Metalls enthält. Die Gegenionen für die Phosphationen enthaltende Lösung sind vorzugsweise Alkalimetallionen, wie Natrium- oder Kaliumionen. Bei der ersten Lösung kann es sich alternativ um verdünnte Phosphorsäure handeln. Die zweite Lösung enthält Ionen wenigstens eines Metalls, das ein wasserunlösliches Phosphat bildet, wie Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemische davon, vorzugsweise Calcium. Es liegt als Lösung eines ausreichend wasserlöslichen Salzes vor, z. B. als Halogenid, wie Chlorid, Bromid, Iodid, Hydroxid, Sulfat oder Nitrat. Das gewünschte wasserunlösliche Metallphosphat fällt beim Kontakt der ersten wässrigen Lösung mit der zweiten wässrigen Lösung durch Überschreiten seines Löslichkeitsproduktes aus. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man eine Lösung von Calciumchlorid als erste wässrige Lösung und eine Lösung von primärem, sekundärem oder tertiärem Natriumphosphat als zweite wässrige Lösung. Es entsteht in situ tertiäres Calciumphosphat, das sich langsam in Hydroxylapatit umwandelt. Die in

15

situ-Ausfällung des wasserunlöslichen Metallphosphats auf der Oberfläche des wasserabsorbierenden Polymerisats kann vor, während oder nach der Oberflächennachbehandlung erfolgen. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsschritt an.

5

Die erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden Mittel eignen sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten. Sie können mit Vorteil zur Herstellung von Hygieneartikeln wie Windeln, Inkontinenzeinlagen und -hosen, Tampons oder Damenbinden verwendet werden. Sie können ferner zur Bodenverbesserung, z. B. als Wasser zurückhaltendes Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, verwendet werden.

15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

I Beschreibung der Testmethoden

20 1. Zentrifugenretentionskapazität (CRC: Centrifuge Retention Capacity)

Hierbei wird die freie Quellbarkeit des Hydrogel-bildenden Polymerisats im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden 0,2000 ± 0,0050 g getrocknetes Polymerisat (Kornfraktion 106 - 850 µm) in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in 0,9 gew.-%-ige Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 L Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 G zentrifugiert und danach zur Bestimmung der absorbierten Flüssigkeitsmenge gewogen.

2. Absorption unter Druck (AUL Absorbency Under Load) (0,7 psi)

35

Die Meßzelle zur Bestimmung der AUL 0,7 psi ist ein Plexiglas-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 50 mm, der an der Unterseite einen angeklebten Edelstahl-Siebboden mit einer Maschenweite von 36 µm aufweist. Zu der Meßzelle gehört weiterhin eine Plastikplatte mit einem Durchmesser von 59 mm und ein Gewicht, welches zusammen mit der Plastikplatte in die Meßzelle hineingestellt werden kann. Das Gewicht der Plastikplatte und das Gewicht betragen zusammen 1345 g. Zur Durchführung der Bestimmung der AUL 0,7 psi wird das Gewicht des leeren Plexiglas-Zylinders und der Plastikplatte ermittelt und als W_0 notiert. Dann werden 0,900 ± 0,005 g Hydrogel-formendes Polymerisat (Korngrößen-

16

- verteilung 106 - 850 μm) in den Flexiglas-Zylinder eingewogen und möglichst gleichmäßig auf dem Edelstahl-Siebboden verteilt. Anschließend wird die Plastikplatte vorsichtig in den Flexiglas-Zylinder hineingelegt und die gesamte Einheit gewogen; das Gewicht wird als W_a notiert. Nun wird das Gewicht auf die Plastikplatte in dem Flexiglas-Zylinder gestellt. In die Mitte der Petrischale mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 30 mm wird eine keramische Filterplatte mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Porosität 0 gelegt und soviel 0,9 gew.-%ige Natriumchloridlösung eingefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit der Filterplattenoberfläche abschließt, ohne dass die Oberfläche der Filterplatte bedeckt wird. Anschließend wird ein rundes Filterpapier mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Porengröße $< 20 \mu\text{m}$ (S&S 589 Schwarzband von Schleicher & Schüll) auf die keramische
- 15
Platte gelegt. Der Hydrogel-bildende Polymerisat enthaltende Flexiglas-Zylinder wird mit Plastikplatte und Gewicht nun auf das Filterpapier gestellt und dort für 60 Minuten belassen. Nach dieser Zeit wird die komplette Einheit aus der Petrischale vom Filterpapier herausgenommen und anschließend das Gewicht aus dem Flexiglas-Zylinder entfernt. Der gequollenes Hydrogel enthaltende Flexiglas-Zylinder wird zusammen mit der Plastikplatte ausgewogen und das Gewicht als W_b notiert.
- 25 Die Absorption unter Druck (AUL) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL } 0,7 \text{ psi [g/g]} = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

3. Saline Flow Conductivity (SFC)

- 30 Die Testmethode zur Bestimmung der SFC ist in der US 5,599,335 beschrieben.

4. Quellgeschwindigkeit (QG)

- 35 Bei dieser Methode wird die anfängliche Quellfähigkeit eines Hydrogels in Abwesenheit von Druckbelastung bestimmt. Zur Bestimmung der Quellgeschwindigkeit werden $3,000 \pm 0,005 \text{ g}$ des getrockneten, zu testenden Hydrogels (Feuchtigkeitsgehalt $< 5 \text{ Gew.-%}$) in einem Salbentopf (Edelstahl 18/10, mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Höhe von 100 mm) vorgelegt und homogen in die Mitte des halbkugelförmigen Bodens verteilt. Anschließend gibt man aus einem Dispenser $60,0 \text{ g}$ einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung genau in die Mitte zu. Man bestimmt die Zeit t in Sekunden (Stoppuhr mit 1/10-Sekunden
- 40
45 Teilung), die zwischen der Zugabe der Kochsalzlösung und der Absorption des letzten Flüssigkeitstropfens durch das Hydro-

17

gel vergeht. Üblicherweise gibt man den Mittelwert einer Doppelbestimmung an.

Die Quellgeschwindigkeit (QG) wird wie folgt berechnet:

5

$$QG [g/g \cdot s] = \frac{\text{Menge der absorbierten Salzlösung}}{\text{Menge des trockenen Hydrogels} \cdot \text{Aufsaugezeit}}$$

10

Die Quellgeschwindigkeit gibt demnach an, wieviel g Salzlösung pro Hydrogel, pro Sekunde absorbiert werden.

15 II Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

In einer Glasflasche mit einem Fassungsvermögen von mind. 2,5 L wurde 1 kg handelsübliches Hydrogel des Typs HySorb® M7910 (BASF AG, vernetztes Natriumpolyacrylat) vorgelegt und mit 0,5 Gew.-% handelsüblichem Hydroxylapatit (vertrieben von der Fa. Budenheim) zunächst grob vorgemischt. Verwendet wurde Hydroxylapatit mit einer durchschnittlichen Korngröße von 3 µm und 5 µm. Danach rollte man die Flasche auf einer Rollbank etwa 30 min. Nach dieser Zeit war die Mischung homogen. Die Testergebnisse der auf diese Weise erhaltenen wasserabsorbierenden Mittel sind in Tabelle 1 angegeben.

30 Tabelle 1

Versuch	durchschnittl. Teilchengröße [µm]	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	QG [g/g·s]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ ·s/g]
35 A (Vergleich)	-	28,0	23,0	0,14	41
B + 0,5 % Ca-phosphat	5	29,0	23,6	0,20	58
C + 0,5 % Ca-phosphat	3	29,9	24,4	0,25	70

40

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch setzte man anstelle des Hydrogels vom Typ HySorb® M7910 die gleiche Menge des handelsüblichen Hydrogels des Typs HySorb® M7900 (vernetztes Natriumpoly-

45

18

acrylat) ein. Die Testergebnisse der so erhaltenen wasserabsorbierenden Mittel sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Versuch	durchschnittl. Teilchengröße [μm]	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	QG [g/g*s]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ *s/g]
D (Vergleich)	-	24,0	20,7	0,13	62
E + 0,5 % Ca-phosphat	5	24,7	21,0	0,12	133

Beispiel 3

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch setzte man unterschiedliche Mengen Calciumtriphosphat mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 μm ein. Die Testergebnisse der so erhaltenen wasserabsorbierenden Mittel sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Versuch	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ *s/g]
F (Vergleich)	27,9	23,1	45
G + 0,1 % Ca-phosphat	30,0	24,6	54
H + 0,2 % Ca-phosphat	30,2	24,7	57
I + 0,4 % Ca-phosphat	29,0	24,1	68
J + 0,8 % Ca-phosphat	29,3	24,2	78

Ersichtlich führt die Oberflächenbehandlung des wasserabsorbierenden Polymerisats mit einem feinteiligen Calciumtriphosphat zu einer Erhöhung der Zentrifugenretensionskapazität, der Absorption unter Druck und der Saline Flow Conductivity.

Beispiel 4

Die folgenden Beispiele veranschaulichen das Aufbringen des wasserunlöslichen Metallphosphats aus einer Suspension. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

19

Beispiel 4.1 (Vergleich)

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 (BASF Corp., Aberdeen) wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 75 g Isopropanol mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.2

10

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Tricalciumphosphat (Typ C 13-09, SF, mikrofeines Pulver, Lebensmittelqualität - bezogen von Chemischer Fabrik Budenheim), das in 75 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.3

20

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Tricalciumphosphat (Typ C 13-09, SF), das in 30 g Wasser durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Pulver wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.4 (Vergleich)

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Aerosil des Typs Sipernat 22 S (Fa. Degussa), das in 75 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 4.5 (Vergleich)

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 4,5 g Aerosil des Typs Sipernat D 17 (Fa. Degussa), das in 75 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde danach im Trockenschrank getrocknet.

45

Beispiel 4.6 (Vergleich)

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 500 (BASF Corp.) wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 60 g Isopropanol mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde nicht getrocknet. Dies ist das Vergleichsmuster zu Beispiel 4.7.

Beispiel 4.7

10

1500 g eines handelsüblichen Superabsorbers des Typs ASAP 403 wurden in einem Lödige-Labormischer vorgelegt und mit 2,25 g Tri-calciumphosphat (Typ C 13-09, SF), das in 60 g Isopropanol durch Einrühren suspendiert worden war, mittels einer Zweistoffdüse besprüht. Das erhaltene Polymer wurde nicht getrocknet.

Tabelle 4

20	Beispiel Nr.	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ · s/g]	QG [g/g·s]
	4.1*	28,7	24,3	56	0,18
	4.2	28,8	24,2	89	0,21
	4.3	28,1	24,0	80	0,20
25	4.4*	28,7	21,5	70	0,21
	4.5*	28,6	21,6	74	0,12
	4.6*	29,2	22,6	23	---
	4.7	29,5	22,9	31	---

30 * Vergleichsbeispiele

Beispiel 5

Die folgenden Beispiele veranschaulichen das Aufbringen des wasserunlöslichen Metallphosphats bei der Oberflächenachternetzung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben (die SFC wurde als Mittelwert von 5 Messungen berechnet).

Herstellbeispiel Hydrogel

40

In einem 40 l-Plastikeimer wurden 6,9 kg reine Acrylsäure durch Einrühren in verdünnte Natronlauge und unter Kühlen mittels eines Wärmeaustauschers zu 75 mol-% neutralisiert und mit Wasser auf 30 kg Reaktionsmasse verdünnt. Zu dieser Lösung fügte man als Vernetzer 50 g Polyethylenglykol-400-diacrylat unter Rühren hinzu und inertisierte den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wurde dann durch Zugabe von 400 mg

21

Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure und 10 g Natriumper-
sulfat gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gel me-
chanisch zerkleinert. Das zerkleinerte Gel wurde dann im Labor-
trockenschrank bei 150 °C für 3 h getrocknet, mit einem Laborwal-
5 zenstuhl gemahlen und schließlich bei 200 bis 850 µm abgesiebt.
Dies war das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpo-
lymer.

beispiel 5.1 (Vergleich)

10

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Lödige-Pflugschar-Labor-
mischer mittels einer Zweistoffdüse mit Nachvernetzer-Lösung fol-
gender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5
Gew.-% Wasser, 0,12 Gew.-% 2-Oxazolidinon, jeweils bezogen auf
15 eingesetztes Polymer. Anschließend wurde das feuchte Produkt bei
175 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrok-
nete Produkt wurde anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen
zu entfernen.

20 Beispiel 5.2

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Lödige-Pflugschar-Labor-
mischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht:
1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,12 Gew.-% 2-Oxazoli-
25 dinon, 0,2 Gew.-% Tricalciumphosphat (Typ C 13-09, SF), jeweils
bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wurde das feuchte
Polymer bei 175 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert.
Das getrocknete Produkt wurde anschließend bei 850 µm abgesiebt,
um Klumpen zu entfernen.

30

Beispiel 5.3

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Lödige-Pflugschar-Labor-
mischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht:
35 1,5 Gew.-% Isopropanol, 3,5 Gew.-% Wasser, 0,10 Gew.-% Ethylen-
glykoldiglycidilether, 0,2 Gew.-% Tricalciumphosphat (Typ C
13-09, SF), jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend
wurde das feuchte Polymer bei 150 °C für 60 min im Umlufttrocken-
schrank getempert. Das getrocknete Produkt wurde anschließend bei
40 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Beispiel 5.4

1200 g des Grundpolymers wurden in einem Waring-Pflugschar-Labor-
45 mischer mit 0,30 Gew.-% pulverigem Tricalciumphosphat (Typ C
13-09, SF) zunächst 30 min gemischt; dann wurde mit Vernetzer-Lö-
sung folgender Zusammensetzung besprüht: 1,5 Gew.-% Isopropanol,

22

3,5 Gew.-% Wasser, 0,10 Gew.-% Ethylenglykoldiglycidylether, jeweils bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wurde das feuchte Produkt bei 150 °C für 60 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wurde anschließend bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Tabelle 5

Beispiel Nr.	CRC [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]	SFC x 10 ⁻⁷ [cm ³ · s/g]
5.1*	31,0	24,5	18
5.2	30,9	24,7	32
5.3	31,7	24,9	34
5.4	31,5	25,0	29

* Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierendes Mittel, umfassend Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymerisats, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist.
2. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 1, wobei das wasserunlösliche Metallphosphat ein Phosphat der Formel $M_4P_2O_7$, M_2HPO_4 oder M_3PO_4 umfasst, worin M für ein Äquivalent eines unter Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Zinn, Cer, Scandium, Yttrium oder Lanthan oder Gemischen davon ausgewählten Metalls steht.
3. Wasserabsorbierendes Mittel nach Anspruch 2, wobei das wasserunlösliche Metallphosphat unter Calciumhydrogenphosphat, tertiärem Calciumphosphat, Apatit, Rhenaniaphosphat, Thomasmehl, Berlinit oder Gemischen davon ausgewählt ist.
4. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wasserabsorbierende Polymerisat aufgebaut ist aus
- 49,9 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines unter monoethylenisch ungesättigten Säuren und deren Salzen ausgewählten Monomers A,
 - 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von dem Monomeren A verschiedenen monoethylenisch ungesättigten Monomers B und
 - 0,001 bis 20 Gew.-% wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomers C.
5. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wasserabsorbierende Polymerisat oberflächennachvernetzt ist.
6. Wasserabsorbierendes Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil des wasserunlöslichen Metallphosphats 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wasserabsorbierenden Polymerisats, beträgt.

24

7. Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Mittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man
- a) ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat mit einem feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphat innig vermischt; oder
 - b) eine Aufschlammung eines feinteiligen wasserunlöslichen Metallphosphats auf ein teilchenförmiges wasserabsorbierendes Polymerisat aufbringt; oder
 - c) eine Phosphationen enthaltende erste wässrige Lösung mit einer zweiten wässrigen Lösung in Gegenwart eines teilchenförmigen wasserabsorbierenden Polymerisats in Kontakt bringt, wobei die zweite Lösung ein wasserlösliches Salz eines ein wasserunlösliches Phosphat bildenden Metalls enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei man das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymerisat gleichzeitig mit der Maßnahme a), b) oder c) oder danach oberflächennachvernetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei das teilchenförmige wasserabsorbierende Polymerisat in Form eines zerkleinerten Hydrogels mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0 Gew.-% bis 90 Gew.-% vorliegt.
10. Verwendung des wasserabsorbierenden Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Absorptionsmittel für Körperflüssigkeiten; zur Herstellung von Hygieneartikeln; oder zur Bodenverbesserung.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/060983 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C08K 3/32,
A61L 15/60

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00484

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Januar 2002 (18.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 02 429.0 19. Januar 2001 (19.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Lud-
wigshafen, 67056 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DANIEL, Thomas
[DE/DE]; Joseph-Hayden-Strasse 7, 67165 Waldsee (DE).
RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinickerstrasse 6, 60386
Frankfurt (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE];
Deutelsbacher Strasse 2, 63637 Jossgrund (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

7. November 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/060983 A3

(54) Title: WATER-ABSORBING AGENT, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE UTILIZATION THEREOF

(54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDES MITTEL, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VER-
WENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a water-absorbing agent containing particles of a water-absorbing polymer whose surface is
associated with a water-insoluble metal phosphate. The agent has an improved characteristics profile with higher absorption capacity,
improved liquid transport performance and faster swelling speed.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein wasserabsorbierendes Mittel, das Teilchen eines wasserabsorbierenden Polymeri-
sats, deren Oberfläche mit einem wasserunlöslichen Metallphosphat assoziiert ist, enthält. Das Mittel weist ein verbessertes Ei-
genschaftsprofil mit hoher Absorptionskapazität, verbesserter Flüssigkeitstransportleistung sowie schneller Anquellgeschwindigkeit
auf.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 02/00484

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08K3/32 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08K A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1995-261412 XP002207495 & JP 07 165981 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD) , 27 June 1995 (1995-06-27) abstract	1-3
X	WO 94 15651 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;KLIMMEK HELMUT (DE); BREHM HELMUT (DE)) 21 July 1994 (1994-07-21) claims 1-10	1-10
A	WO 92 00108 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 9 January 1992 (1992-01-09) claims 1-14	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 E earlier document but published on, or after the international filing date
 L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
 O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 & document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2002

Date of mailing of the international search report

09/08/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/00484

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7165981	A	27-06-1995	NONE	
WO 9415651	A	21-07-1994	DE 4244548 A1 AT 179896 T AU 674204 B2 AU 5812894 A DE 59309580 D1 WO 9415651 A1 EP 0676968 A1 ES 2082733 T1 FI 953219 A GR 96300017 T1 JP 8508517 T LT 1560 A , 8 LV 10782 A LV 10782 B RU 2139096 C1 US 5610220 A	07-07-1994 15-05-1999 12-12-1996 15-08-1994 17-06-1999 21-07-1994 18-10-1995 01-04-1996 29-06-1995 31-03-1996 10-09-1996 15-07-1994 20-08-1995 20-08-1996 10-10-1999 11-03-1997
WO 9200108	A	09-01-1992	DE 4026780 C1 AT 140870 T AU 649240 B2 AU 6889491 A CA 2086002 A1 DE 59010437 D1 DK 536128 T3 WO 9200108 A1 EP 0536128 A1 ES 2053426 T1 FI 925892 A HU 63345 A2 JP 2816348 B2 JP 5508425 T KR 9710058 B1 LT 962 A LV 10584 A LV 10584 B RU 2106153 C1 US 5409771 A	29-08-1991 15-08-1996 19-05-1994 23-01-1992 30-12-1991 05-09-1996 30-12-1996 09-01-1992 14-04-1993 01-08-1994 28-12-1992 30-08-1993 27-10-1998 25-11-1993 20-06-1997 27-03-1995 20-04-1995 20-06-1996 10-03-1998 25-04-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/00484A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K3/32 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1995-261412 XP002207495 & JP 07 165981 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD) , 27. Juni 1995 (1995-06-27) Zusammenfassung	1-3
X	WO 94 15651 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;KLINMEK HELMUT (DE); BREHM HELMUT (DE)) 21. Juli 1994 (1994-07-21) Ansprüche 1-10	1-10
A	WO 92 00108 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH) 9. Januar 1992 (1992-01-09) Ansprüche 1-14	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25. Juli 2002

09/08/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00484

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 7165981	A	27-06-1995	KEINE
WO 9415651	A	21-07-1994	DE 4244548 A1 07-07-1994
		AT 179896 T 15-05-1999	
		AU 674204 B2 12-12-1996	
		AU 581289 A 15-08-1994	
		DE 59309580 D1 17-06-1999	
		WO 9415651 A1 21-07-1994	
		EP 0676968 A1 18-10-1995	
		ES 2082733 T1 01-04-1996	
		FI 953219 A 29-06-1995	
		GR 96300017 T1 31-03-1996	
		JP 8508517 T 10-09-1996	
		LT 1560 A ,B 15-07-1994	
		LV 10782 A 20-08-1995	
		LV 10782 B 20-08-1996	
		RU 2139096 C1 10-10-1999	
		US 5610220 A 11-03-1997	
WO 9200108	A	09-01-1992	DE 4020780 C1 29-08-1991
		AT 140870 T 15-08-1996	
		AU 649240 B2 19-05-1994	
		AU 6889491 A 23-01-1992	
		CA 2086002 A1 30-12-1991	
		DE 59010437 D1 05-09-1996	
		DK 536128 T3 30-12-1996	
		WO 9200108 A1 09-01-1992	
		EP 0536128 A1 14-04-1993	
		ES 2053426 T1 01-08-1994	
		FI 925892 A 28-12-1992	
		HU 63345 A2 30-08-1993	
		JP 2816348 B2 27-10-1998	
		JP 5508425 T 25-11-1993	
		KR 9710058 B1 20-06-1997	
		LT 962 A 27-03-1995	
		LV 10584 A 20-04-1995	
		LV 10584 B 20-06-1996	
		RU 2106153 C1 10-03-1998	
		US 5409771 A 25-04-1995	